

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-185080

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

C 09 D 11/02  
B 41 J 2/01  
B 41 M 5/00  
C 09 D 11/00  
C 09 D 11/02

識別記号

PTF A  
PSZ E  
PTG B  
PTH C

庁内整理番号

7038-4 J  
8305-2 H  
7038-4 J  
7038-4 J  
7038-4 J  
8703-2 C

⑬ 公開 平成3年(1991)8月13日

B 41 J 3/04 101 Y  
審査請求 未請求 請求項の数 9 (全14頁)

⑭ 発明の名称 インク及びこれを用いたインクジェット記録方法

⑮ 特 願 平2-192533

⑯ 出 願 平2(1990)7月20日

優先権主張 ⑰ 平1(1989)9月19日 ⑱ 日本(JP) ⑲ 特願 平1-240749

⑳ 発 明 者 山 本 真 由 美 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
㉑ 発 明 者 山 本 高 夫 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
㉒ 発 明 者 栄 田 毅 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
㉓ 発 明 者 城 田 勝 浩 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
㉔ 出 願 人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
㉕ 代 理 人 弁理士 吉田 勝 廣

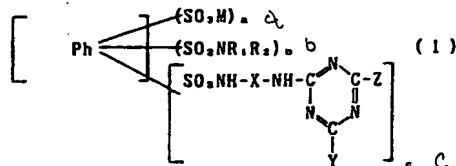
日 月 年 日 時 分 秒

## 1. 発明の名称

インク及びこれを用いたインクジェット記録方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 少なくとも染料及び液媒体を含むインクにおいて、前記染料として下記一般式(1)で表わされる化合物を含むことを特徴とするインク。

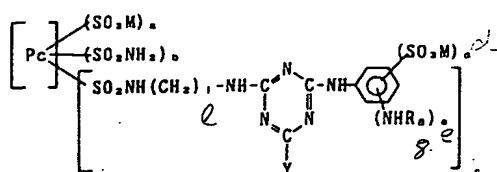


(但し式中 [Ph] は、銅又はニッケルフタロシアニンの残基を表わし、Mはアルカリ金属又はアンモニウムであり、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は夫々独立して-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)-R<sub>3</sub>又は-(CH<sub>2</sub>CHOH)-R<sub>3</sub>であり、R<sub>3</sub>は-H、-CH<sub>3</sub>、-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>又は-CH<sub>2</sub>OHを表わし、mは0～4であり、aは0～2である。Xは低級アルキ

レン基又はフェニレン基であり、bが0のとき、Y、Zは夫々独立して-Cl、-OH又は-OR<sub>4</sub>を表わし、R<sub>4</sub>は炭素数1又は2のアルキル基又はヒドロキシアルキル基を表わし、bが1～2のとき、Yは-Cl、-NR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>又は-OR<sub>7</sub>を表わし、Zは-NR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>、-OR<sub>7</sub>又は置換されていてもよいアニリノ基又は置換されていてもよいフェノキシ基を表わし、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>は夫々独立して-H又はアルキル基、アルキルアルコキシ基又はヒドロキシアルキル基であり且つR<sub>5</sub>とR<sub>6</sub>との炭素数の総和が4以下であり、R<sub>7</sub>は-H又は炭素数が1～3のアルキル基で置換されていてもよいフェニル基を表わし、cは2～3の数を表わす。)

(2) 一般式(1)で表わされる化合物が、下記一般式(2)で表わされる化合物である請求項1に記載のインク。

(以下余白)



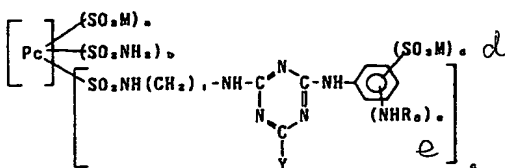
(但し式中〔Ph〕は、銅又はニッケルフタロシアニンの残基を表わし、Mはアルカリ金属又はアンモニウムであり、Yは-Cl、-NR<sub>a</sub>R<sub>b</sub>又は-OR<sub>c</sub>を表わし、R<sub>a</sub>は置換されていてもよいトリアジン環又はプロピオンル基を表わし、aは0~2、bは1~2、cは2~3、dは1~2、eは0~1、fは1~3の数を表わす。)

(3) 少なくとも染料及び液媒体を含むインクにおいて、前記染料として下記一般式(1)で表わされる化合物と、C.I.ダイレクトブルー86又はC.I.ダイレクトブルー199とを重量比で1:1~3:1の範囲で併有することを特徴とするインク。

(以下余白)

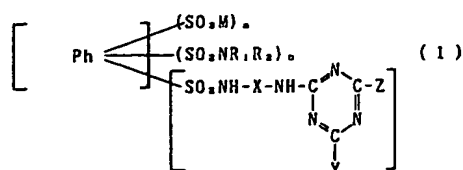
であり且つ R<sub>1</sub> と R<sub>2</sub> との炭素数の総和が 4 以下であり、R<sub>1</sub> は -H 又は炭素数が 1 ~ 3 のアルキル基で置換されていてもよいフェニル基を表わし、c は 2 ~ 3 の数を表わす。)

(4) 一般式(1)で表わされる化合物が、下記一般式(2)で表わされる化合物である請求項3に記載のインク。



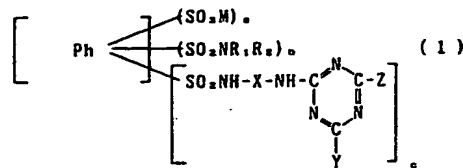
(但し式中〔Ph〕は、銅又はニッケルフタロシアニンの残基を表わし、Mはアルカリ金属又はアンモニウムであり、Yは-Cl、-NR<sub>2</sub>R、又は-OR、を表わし、R<sub>2</sub>は置換されていてもよいトリアジン環又はプロピオニル基を表わし、aは0～2、bは1～2、cは2～3、dは1～2、eは0～1、fは1～3の数を表わす。)

(5) 記録信号に応じてインク滴をオリフィスよ



(但し式中 [Ph] は、銅又はニッケルフタロシアニンの残基を表わし、M はアルカリ金属又はアンモニウムであり、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> は夫々独立して  $-(CH_2CH_2O)_a-R_2$  又は  $-(CH_2CHOH)_a-R_2$  であり、R<sub>2</sub> は  $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、又は  $-CH_2OH$  を表わし、m は 0~4 であり、a は 0~2 である。X は低級アルキレン基又はフェニレン基であり、b が 0 のとき、Y、Z は夫々独立して  $-Cl$ 、 $-OH$  又は  $-OR$  を表わし、R は炭素数 1 又は 2 のアルキル基又はヒドロキシアルキル基を表わし、b が 1~2 のとき、Y は  $-Cl$ 、 $-NR_2R$ 、又は  $-OR$  を表わし、Z は  $-NR_2R$ 、 $-OR$ 、又は置換されていてもよいアニリノ基又は置換されていてもよいフェノキシ基を表わし、R<sub>2</sub>、R は夫々独立して  $-H$  又はアルキル基、アルキルアルコキシ基又はヒドロキシアルキル基

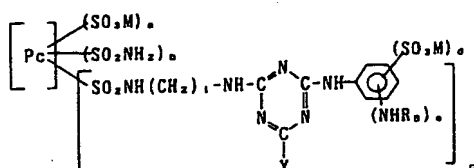
り吐出させて被記録材に付与し、記録を行うインクジェット記録方法において、上記インクが染料と液媒体とを含み、染料として下記一般式（１）で表わされる化合物を含むことを特徴とするインクジェット記録方法。



(但し式中〔Ph〕は、銅又はニッケルフタロシアニンの残基を表わし、Mはアルカリ金属又はアンモニウムであり、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は夫々独立して-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-R<sub>3</sub>又は-(CH<sub>2</sub>CHOH)<sub>n</sub>-R<sub>3</sub>であり、R<sub>3</sub>は-H、-CH<sub>3</sub>、-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>又は-CH<sub>2</sub>OHを表わし、mは0~4であり、aは0~2である。Xは低級アルキレン基又はフェニレン基であり、bが0のとき、Y、Zは夫々独立して-Cl、-OH又は-ORを表わし、R<sub>4</sub>は炭素数1又は2のアルキル基又はヒドロキシアルキル基を表わし、bが1~2のとき

き、Yは-Cl、-NR<sub>a</sub>R、又は-OR<sub>7</sub>を表わし、Zは-NR<sub>a</sub>R<sub>6</sub>、-OR<sub>7</sub>又は置換されていてもよいアニリノ基又は置換されていてもよいフェノキシ基を表わし、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>は夫々独立して-H又はアルキル基、アルキルアルコキシ基又はヒドロキシアルキル基であり且つR<sub>6</sub>とR<sub>7</sub>との炭素数の総和が4以下であり、R<sub>7</sub>は-H又は炭素数が1~3のアルキル基で置換されていてもよいフェニル基を表わし、cは2~3の数を表わす。)

(6) 一般式(1)で表わされる化合物が、下記一般式(2)で表わされる化合物である請求項5に記載のインクジェット記録方法。



(但し式中[Ph]は、銅又はニッケルフタロシアニンの残基を表わし、Mはアルカリ金属又はアンモニウムであり、Yは-Cl、-NR<sub>a</sub>R、又は-OR<sub>7</sub>を表

わし、R<sub>6</sub>は置換されていてもよいトリアジン環又はプロピオニル基を表わし、aは0~2、bは1~2、cは2~3、dは1~2、eは0~1、gは1~3の数を表わす。)

(7) 被記録材が、表面に顔料層を設けたコート紙である請求項5に記載のインクジェット記録方法。

(8) 染料として一般式(1)で表わされる化合物とC.I.ダイレクトブルー86又はC.I.ダイレクトブルー199とを重量比で1:1~3:1の範囲で併有する請求項5に記載のインクジェット記録方法。

(9) 記録方法が、インクに熱エネルギーを作用させてインク滴を吐出させる方法である請求項5に記載のインクジェット記録方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### (産業上の利用分野)

本発明はインク、とりわけインクジェット記録用インクに関し、更に詳しくは特に室内変褪色性の改良された青色画像を与える水性インク及びそ

れを用いたインクジェット記録方法に関する。

#### (従来の技術)

従来、万年筆、フェルトペン等のインク及びインクジェット記録用のインクとしては、水溶性染料を水性媒体中に溶解した水性インクが使用されており、これらの水性インクにおいてはペン先やインク吐出ノズルでのインクが目詰りを防止するべく一般に水溶性有機溶剤が添加されている。

これらの従来のインクにおいては、十分な濃度の画像を与えること、ペン先やノズルでの目詰りを生じないこと、被記録材上での乾燥性が良いこと、滲みが少ないこと、保存安定性に優れること、特に熱エネルギーを利用するインクジェット方式では耐熱性に優れること等が要求され、又、形成される画像が十分な耐光性及び耐水性等を有することが要求されている。

前記種々の要求性能のうちで特に形成される画像の耐久性が重要である。

画像の耐久性としては従来は主として直射日光や各種照明光による褪色が問題視され、これらの

褪色の問題は耐光性に優れた染料の選択によって解決が図られてきた。例えば、青色のインクの染料としては、従来は主にフタロシアニン骨格を有するC.I.ダイレクトブルー86が使用されてきた。

#### (発明が解決しようとしている問題点)

しかしながら、最近ではこれらの高照度下における褪色に加えて、室内環境における画像の変褪色の問題がクローズアップされてきた。

この変褪色は、直射日光の当たらない室内でも進行し、又、画像を形成する為の被記録材の種類によっても変褪色が促進され、従来広く使用されてきたC.I.ダイレクトブルー86ではこの問題は避けられなかった。

特にインクの発色性、鮮明性、解像性等の画像品質を高める為に、紙等の基材上に顔料とバインダーとを含むインク受容層を形成したいいわゆるコート紙の場合には、普通紙の場合には問題が少ないインクであっても著しく変褪色を生じ、この問題は単に耐光性の良好な染料の選択では解決出

来ないものであった。

そこで本発明の目的は、従来技術の欠点を解消し、保存安定性、耐目詰り性に優れると共に、更にコート紙上においても変褪色を生じにくい画像を与えるシアニンインクを提供することにある。

又、本発明の目的は、変褪色を生じにくいと共に濃度の高い画像を与えるシアニンインクを提供することにある。

更に本発明の目的は、耐目詰り性に優れ、変褪色を生じにくい画像を与えるインクジェット記録方法を提供することにある。

(問題点を解決する為の手段)

上記目的は以下の本発明によって達成される。

即ち、本発明は、少なくとも染料及び液媒体を含むインクにおいて、前記染料として下記一般式(1)で表わされる化合物を含むことを特徴とするインク、及び該インクを、記録信号に応じてオリフィスより吐出させて被記録材に付与し記録を行うインクジェット記録方法である。

であり且つ  $R_1$  と  $R_2$  との炭素数の総和が4以下であり、 $R_1$  は-H又は炭素数が1~3のアルキル基で置換されていてもよいフェニル基を表わし、 $c$  は2~3の数を表わす。)

(作 用)

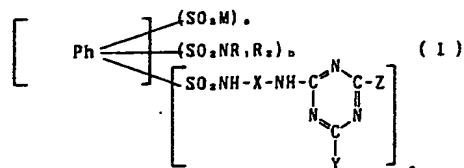
本発明によれば、シアンの染料として、上記の染料を使用することにより、コート紙上であっても室内変褪色の少ない画像を与えるシアニンインクが提供される。

(好ましい実施態様)

次に好ましい実施態様を挙げて本発明を更に詳しく説明する。

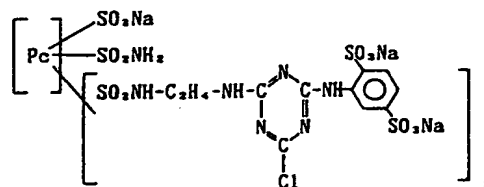
本発明を主として特徴づける前記一般式(1)で表わされる染料としては、該一般式に包含される限りいずれの染料でもよいが、好ましい具体例としては、例えば、下記のNo.1~No.31の染料が挙げられる。

(以下余白)

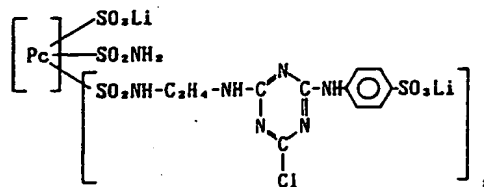


(但し式中 [Ph] は、銅又はニッケルフタロシアニンの残基を表わし、Mはアルカリ金属又はアンモニウムであり、 $R_1$ 、 $R_2$  は夫々独立して  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m-\text{R}_3$  又は  $-(\text{CH}_2\text{CHOH})_m-\text{R}_3$  であり、 $R_3$  は-H、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$  又は  $-\text{CH}_2\text{OH}$  を表わし、 $m$  は0~4であり、 $a$  は0~2である。Xは低級アルキレン基又はフェニレン基であり、 $b$  が0のとき、Y、Zは夫々独立して-Cl、-OH又は-OR<sub>4</sub>を表わし、 $R_4$  は炭素数1又は2のアルキル基又はヒドロキシアルキル基を表わし、 $b$  が1~2のとき、Yは-Cl、-NR<sub>5</sub>R<sub>6</sub> 又は-OR<sub>7</sub>を表わし、Zは-NR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>、-OR<sub>7</sub>又は置換されていてもよいアニリノ基又は置換されていてもよいフェノキシ基を表わし、 $R_5$ 、 $R_6$  は夫々独立して-H又はアルキル基、アルキルアルコキシ基又はヒドロキシアルキル基

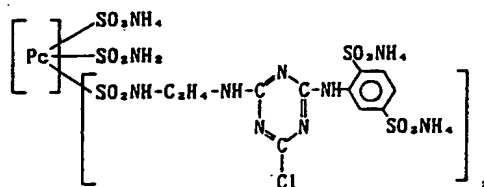
No. 1 中心金属: Cu又はNi



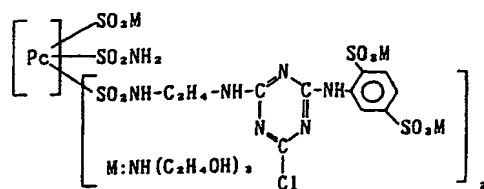
No. 2 中心金属: Cu又はNi



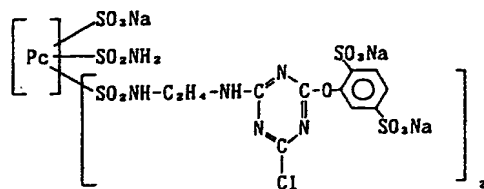
No. 3 中心金属: Cu又はNi



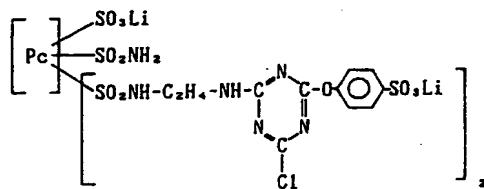
No. 4 中心金属: Cu又はNi



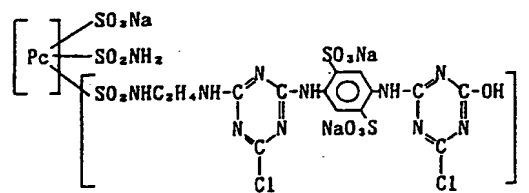
No. 5 中心金属: Cu又はNi



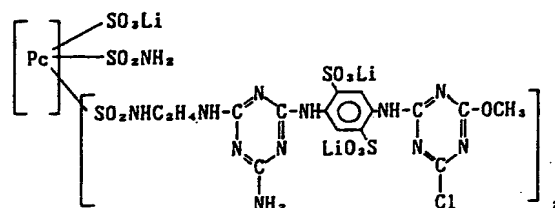
No. 6 中心金属: Cu又はNi



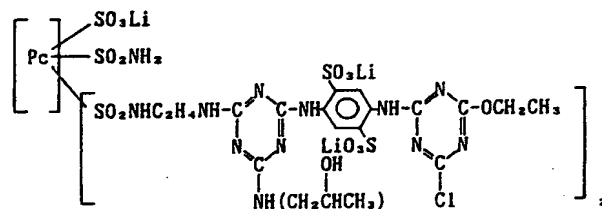
No. 7 中心金属: Cu又はNi



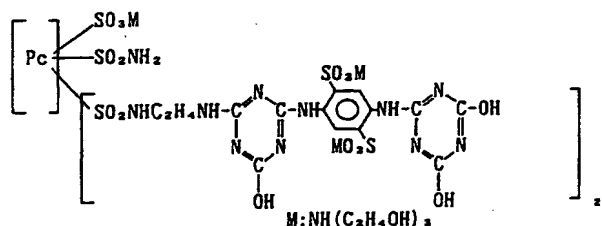
No. 8 中心金属: Cu又はNi



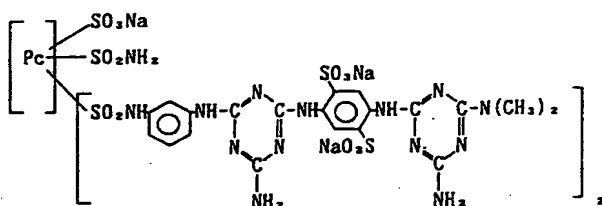
No. 9 中心金属: Cu又はNi



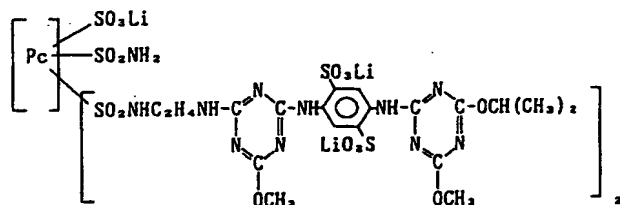
No. 10 中心金属: Cu又はNi



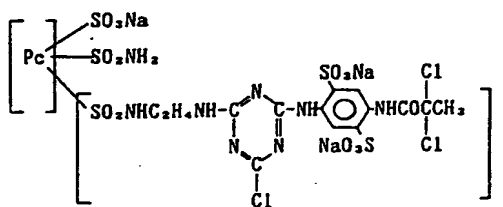
No. 13 中心金属: Cu又はNi



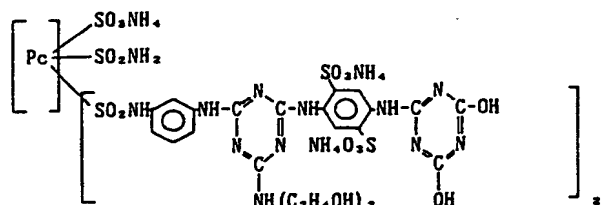
No. 11 中心金属: Cu又はNi



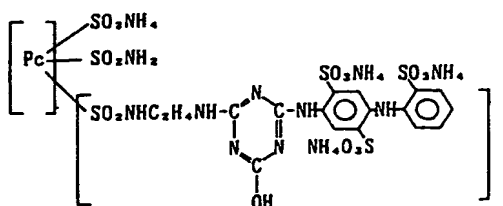
No. 14 中心金属: Cu又はNi



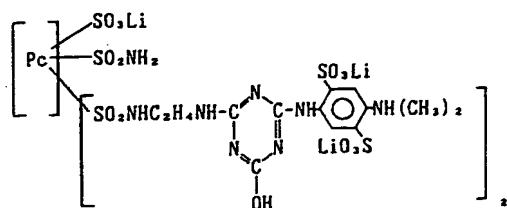
No. 12 中心金属: Cu又はNi



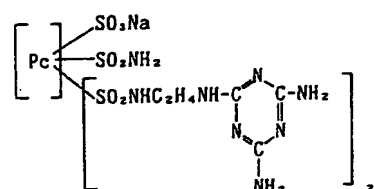
No. 15 中心金属: Cu又はNi



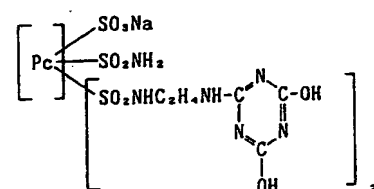
No. 16 中心金属: Cu又はNi



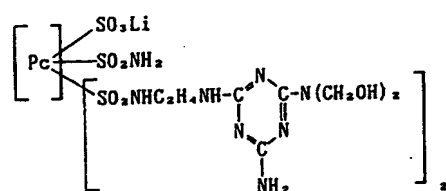
No. 17 中心金属: Cu又はNi



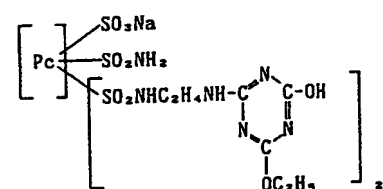
No. 18 中心金属: Cu又はNi



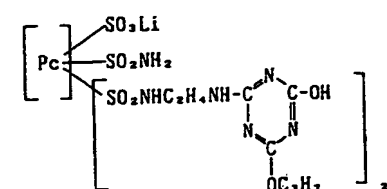
No. 22 中心金属: Cu又はNi



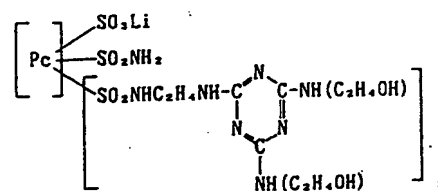
No. 23 中心金属: Cu又はNi



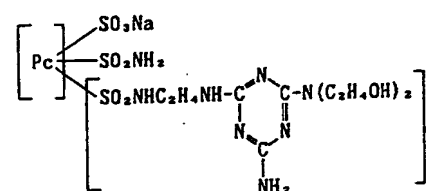
No. 24 中心金属: Cu又はNi



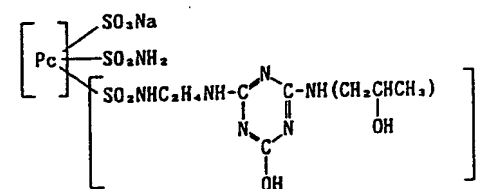
No. 19 中心金属: Cu又はNi



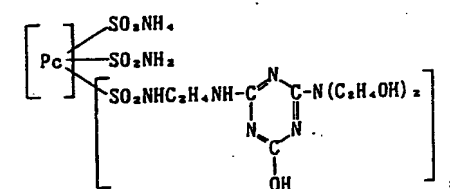
No. 20 中心金属: Cu又はNi



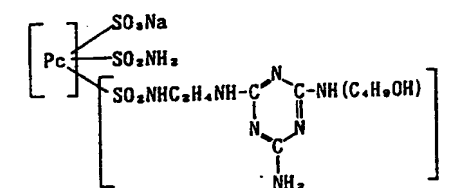
No. 21 中心金属: Cu又はNi



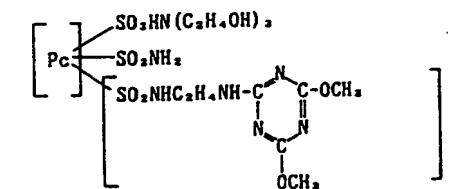
No. 25 中心金属: Cu又はNi



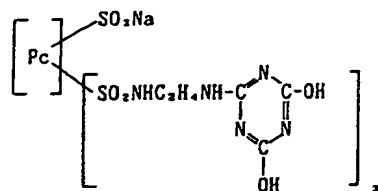
No. 26 中心金属: Cu又はNi



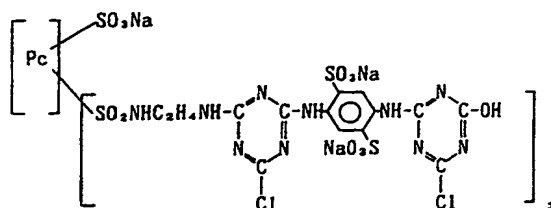
No. 27 中心金属: Cu又はNi



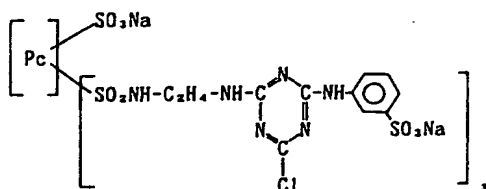
No. 28 中心金属: Cu又はNi



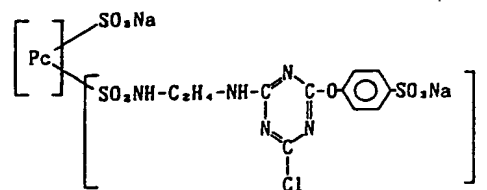
No. 29 中心金属: Cu又はNi



No. 30 中心金属: Cu又はNi

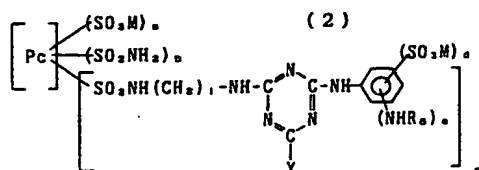


No. 31 中心金属: Cu又はNi



本発明で使用するシアン染料は、いずれもスルホン酸基等の水溶性基のナトリウム塩の他、それらのカウンターイオンがカリウム、リチウム、アンモニウム、有機アミン等であっても同効であり、本発明はこれらの他のカウンターイオンを含む染料をも包含する。

上記の染料の中で耐変褪色性の観点でとりわけ好ましいものは具体例No.1～No.11及びNo.14で示されている様な下記一般式(2)で表わされる染料である。



(但し式中[Ph]は、銅又はニッケルフタロシアニンの残基を表わし、Mはアルカリ金属又はアンモニウムであり、Yは-Cl、-NR<sub>2</sub>R、又は-OR<sub>2</sub>を表わし、R<sub>2</sub>は置換されていてもよいトリアジン環又はプロピオニル基を表わし、aは0～2、bは

1～2、cは2～3、dは1～2、eは0～1、dは1～3の数を表わす。)

上記一般式(1)表わされる染料はフタロシアニン骨格にトリアジン環を含む高価の置換基を有する為、C.I.ダイレクトブルー86やC.I.ダイレクトブルー199の様なフタロシアニン染料よりも分子量が大きくなる。

その為、C.I.ダイレクトブルー86やC.I.ダイレクトブルー199を使用した場合と同等レベルの色濃度を出すには、染料濃度を上げる必要があるが、それによってインクの増粘が起こり、インクジェットヘッドのノズル内に残存するインクにより目詰りの原因となる。そしてプリント再開時の不吐出、インク滴着弾位置のスレ等に伴い、印字物のカスレ、欠け等が生じ易くなる。

よって色濃度を高くするには、他のシアン染料を併用するのが好ましい。

併用し得る染料としては、酸性染料、直接染料、反応性染料等の水溶性染料でしかも発色が良好で、使用したときの耐光性が低下せず且つ本

発明に係る染料と化学反応を生じないものであればよく、例えば、C.I.ダイレクトブルー86、87、199、C.I.アシッドブルー185、C.I.リアクティブブルー25、41、71、116、118、228等が挙げられる。

これらの染料の中でとりわけC.I.ダイレクトブルー86及び199が耐光性、溶解性及び発色性の点で好ましいものである。

本発明に係る染料と併用する染料との併用割合は、重量比で1:1~3:1、好ましくは1:1~2:1の範囲である。

本発明のインクにおける上記染料の使用量については特に制限するものではないが、一般的にはインク全重量の0.1~20重量%、好ましくは0.3~10重量%、より好ましくは0.5~6重量%を占める量が好適である。

本発明のインクに使用するのに好適な媒体は、水又は水と水溶性有機溶剤との混合溶媒であり、特に好適なものは水と水溶性有機溶剤との混合溶媒であって、水溶性有機溶剤としてインクの乾燥

リコール等のアルキレン基が2~6個の炭素原子を含むアルキレングリコール類；グリセリン；エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類；トリエチレングリコールジメチル（又はエチル）エーテル、テトラエチレングリコールジメチル（又はエチル）エーテル等の多価アルコールの低級ジアルキルエーテル類；スルホラン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が挙げられる。

以上の如き有機溶剤から適当なものを選択して使用するが、特にインクの見掛け防止にはグリセリン又は重合度3~6のポリエチレンオキシドが良く、画像濃度及び吐出安定性の点では含窒素環状化合物又はポリアルキレンオキシドのエーテル化合物が良く、更に周波数応答性には低級アルコールや界面活性剤の使用が好ましい。従って本

防止効果を有する多価アルコール類を含有するものである。又、水としては、種々のイオンを含有する一般の水でなく、脱イオン水を使用するのが好ましい。

水と混合して使用される水溶性有機溶剤としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、n-ペンタノール等の炭素数1~5のアルキルアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトン又はケトアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレング

発明において好ましい溶媒組成は水の他に上記の如き各種成分を含む組成である。

インク中の上記水溶性有機溶剤の含有量は一般にはインク全重量の2~80重量%、好ましくは3~70重量%、より好ましくは4~40重量%の範囲である。

又、使用する水はインク全体の35重量%以上、好ましくは45重量%以上を占める割合であり、水の量が少ないと形成された画像中に低揮発性の有機溶媒が多く残り、染料のマイグレーション、画像の滲み等の問題が生じるので好ましくない。

又、本発明のインクは上記の成分の外に必要なに応じて、防かび剤、防腐剤、pH調整剤、粘度調整剤、表面張力調整剤等を包含し得る。

上記のインクにおいて使用するpHの調整剤としては、例えば、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の各種有機アミン、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物等の無機アルカリ剤、酢酸リ

チウム等の有機酸塩、有機酸や鉱酸等が挙げられる。

以上の如き本発明のインクは、25℃における粘度が1~20cP、好ましくは1~15cPで、表面張力が30dyne/cm以上、好ましくは40dyne/cm以上で、pHが4~10程度の物性を有するのが好ましい。

本発明の記録方法は、上記インクを用いることを特徴とする記録方法であり、記録方法及び被記録材は特に限定されないが、特に記録方法としてはインクジェット方式が、そして被記録材としてはコート紙を用いる方法が特に効果的である。

本発明のインクは、熱エネルギーの作用により液滴を吐出させて記録を行なうインクジェット記録方法にとりわけ好適に用いられるが、一般の筆記具用としても使用出来ることは言うまでもない。

本発明のインクを用いて記録を行うのに好適な装置としては、記録ヘッドの室内のインクに記録信号に対応した熱エネルギーを与え、該熱エネルギー

により液滴を発生させる装置が挙げられる。

その主要部であるヘッド構成例を第1-a図、第1-b図及び第2図に示す。

ヘッド13はインクを通す溝14を有するガラス、セラミックス又はプラスチック板等と、感熱記録に用いられる発熱ヘッド15(図ではヘッドが示されているが、これに限定されるものではない)とを接着して得られる。発熱ヘッド15は酸化シリコン等で形成される保護膜16、アルミニウム電極17-1、17-2、ニクロム等で形成される発熱低抗体層18、蓄熱層19、アルミナ等の放熱性の良い基板20より成っている。

インク21は吐出オリフィス(微細孔)22まで来ており、圧力Pによりメニスカス23を形成している。

今、電極17-1、17-2に電気信号が加わると、発熱ヘッド15のnで示される領域が急激に発熱し、ここに接しているインク21に気泡が発生し、その圧力でメニスカス23が突出し、インク21が吐出し、オリフィス22より記録小

滴24となり、被記録材25に向かって飛翔する。第2図には第1-a図に示すヘッドを多数並べたマルチヘッドの外観図を示す。該マルチヘッドはマルチ溝26を有するガラス板27と、第1-a図に説明したものと同様な発熱ヘッド28を密着して製作されている。

尚、第1-a図は、インク流路に沿ったヘッド13の断面図であり、第1-b図は第1-a図のA-B線での切断面である。

第3図に、かかるヘッドを組み込んだインクジェット記録装置の1例を示す。

第3図において、6.1はワイピング部材としてのブレードであり、その一端はブレード保持部材によって保持されて固定端となり、カンチレバーの形態をなす。ブレード6.1は記録ヘッドによる記録領域に隣接した位置に配設され、又、本例の場合、記録ヘッドの移動経路中に突出した形態で保持される。6.2はキャップであり、ブレード6.1に隣接するホームポジションに配設され、記録ヘッドの移動方向と垂直な方向に移動して吐出

口面と当接し、キャッピングを行う構成を備える。更に6.3はブレード6.1に隣接して設けられるインク吸収体であり、ブレード6.1と同様、記録ヘッドの移動経路中に突出した形態で保持される。上記ブレード6.1、キャップ6.2、吸収体6.3によって吐出回復部6.4が構成され、ブレード6.1及び吸収体6.3によってインク吐出口面に水分、塵埃等の除去が行われる。

6.5は吐出エネルギー発生手段を有し、吐出口を配した吐出口面に対向する被記録材にインクを吐出して記録を行う記録ヘッド、6.6は記録ヘッド6.5を搭載して記録ヘッド6.5の移動を行うためのキャリッジである。キャリッジ6.6はガイド軸6.7と摺動可能に係合し、キャリッジ6.6の一部はモータ6.8によって駆動されるベルト6.9と接続(不図示)している。これによりキャリッジ6.6はガイド軸6.7に沿った移動が可能となり、記録ヘッド6.5による記録領域及びその隣接した領域の移動が可能となる。

5.1は被記録材を挿入する為の給紙部、5.2は

不図示のモータにより駆動される紙送りローラである。これらの構成によって記録ヘッドの吐出口面と対向する位置へ被記録材が給紙され、記録が進行するにつれて排紙ローラ53を配した排紙部へ排紙される。

上記構成において記録ヘッド65が記録終了等でホームポジションに戻る際、ヘッド回復部64のキャップ62は記録ヘッド65の移動経路から退避しているが、ブレード61は移動経路中に突出している。この結果、記録ヘッド65の吐出口面がワイピングされる。尚、キャップ62が記録ヘッド65の吐出面に当接してキャッピングを行う場合、キャップ62は記録ヘッドの移動経路中に突出する様に移動する。

記録ヘッド65がホームポジションから記録開始位置へ移動する場合、キャップ62及びブレード61は上述したワイピング時の位置と同一の位置にある。この結果、この移動においても記録ヘッド65の吐出口面はワイピングされる。

上述の記録ヘッドのホームポジションへの移動

インク吸収体が収納されており、かかるインク吸収体中のインクが複数のオリフィスを有するヘッド部71からインク滴として吐出される構成になっている。

72はカートリッジ内部を大気に連通させる為の大気連通口である。

このインクジェットカートリッジ70は、第3図で示す記録ヘッドに代えて用いられるものであって、キャリア66に対し着脱自在になっている。

本発明において使用する被記録材としては、一般の普通紙、上質紙、コート紙、OHP等用のプラスチックフィルム等、いずれの被記録材でも使用することが出来るが、特にコート紙を用いた場合に顕著な効果が奏される。

これらのコート紙とは、普通紙や上質紙等の紙を基材として、その表面に顔料とバインダーとからなるインク受容層を設けてインクによる発色性、鮮明性、ドット形状等の改善を目的としたものである。

は、記録終了時や吐出回復時ばかりでなく、記録ヘッドが記録の為に記録領域を移動する間に所定の間隔で記録領域に隣接したホームポジションへ移動し、この移動に伴って上記ワイピングが行われる。

第4図は、ヘッドにインク供給チューブを介して供給されるインクを受容したインクカートリッジの一例を示す図である。ここで40は供給用インクを収納したインク袋であり、その先端にはゴム製の栓42が設けられている。この栓42に針(不図示)を挿入することにより、インク袋40中のインクをヘッドに供給可能ならしめる。44は廃インクを受容するインク吸収体である。

本発明で使用されるインクジェット記録装置としては、上記の如きヘッドとインクカートリッジとが別体となったものに限らず、第5図に示す如きそれらが一体になったものにも好適に用いられる。

第5図において、70はインクジェットカートリッジであって、この中にはインクを含浸させた

これらのコート紙の場合には、顔料としてBET比表面積が35~650 $\text{m}^2/\text{g}$ の合成シリカ等の微細な顔料を用いたものが発色性や鮮明性に優れた画像を与えるが、従来のインクを用いた場合には、その理論的理由は不明ながら、青色インクによる画像は時間経過と共に画像の変褪色が顕著となり、それもオゾン濃度の高い環境ほどその傾向が大きい為、空気中の $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$ 、オゾン等の酸化性ガスによる染料の分解が原因の1つと考えられる。

又、これらのコート紙と同様に紙基材上に顔料とバインダーからなる薄い層を設け、この層中に基材である紙の繊維が混在している被記録材も同様な問題を生じている。

以上の如きコート紙において、本発明のインクを用いて単色カラー画像又はフルカラー画像を形成しても上記の如き変褪色を生じない。

従って本発明によれば、BET比表面積が35~650 $\text{m}^2/\text{g}$ の顔料を用いたコート紙は勿論、それ以下のBET比表面積の顔料を用いたコート

第 1 表

No.	インク処方	使用量
1	一般式(1)の染料 グリセリン 水	3部 15部 82部
2	一般式(1)の染料 ジエチレングリコール 水	3部 20部 77部
3	一般式(1)の染料 ジエチレングリコール エチルアルコール 水	3部 25部 5部 67部
4	一般式(1)の染料 N-メチル-2-ピロリドン グリセリン 水	3部 10部 15部 72部
5	一般式(1)の染料 C.I.ダイレクトブルー-86 グリセリン 水	1.5部 1.5部 15部 82部
6	一般式(1)の染料 C.I.ダイレクトブルー-199 ジエチレングリコール 水	1.8部 1.2部 20部 77部

紙、更には普通紙、その他任意の被記録材を用いて長期間室内変褪色を生じない記録画像を提供することが出来る。

尚、インクジェット方式による記録方法及び上記の如き種々の被記録材は公知であり、又、本出願人等により提案されているが、これらの記録方法及び被記録材はいずれも本発明においてそのまま使用出来る。

#### (実施例)

次に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に詳しく説明する。尚、文中部とあるのは特に断りの無い限り重量基準である。

#### 実施例

##### (1) インク処方例

下記第1表の成分を混合し、十分攪拌して溶解後、ポアサイズ0.45 $\mu$ mの四弗化エチレン樹脂製フィルター(住友電工製)を用いて加圧濾過し、下記第2表の本発明のインクとした。

7	一般式(1)の染料 C.I.ダイレクトブルー-86 ジエチレングリコール エチルアルコール 水	2部 1部 25部 5部 67部
8	一般式(1)の染料 C.I.ダイレクトブルー-199 N-メチル-2-ピロリドン グリセリン 水	2部 1部 10部 15部 72部

##### (2) 使用例

発熱素子をインクの吐出エネルギー源として利用したインクジェットプリンタBJ-130(キヤノン製)に下記第2表に記載の各インクを搭載して下記の被記録材A~Cに印字した場合の  
(a) プリント一時停止後の再プリント時の目詰り、(b) プリント長期停止後の再プリント時の目詰り回復性、(c) 耐変褪色性及び(d) 耐光性を評価した。

被記録材A: インクジェット用コート紙NM

(商品名、三菱製紙製)

被記録材B: キヤノン製ピクセルプロ専用紙  
(コート紙)

被記録材C: コピー用紙Canon PAPER DRY (商品名、キヤノン販売製)

##### (3) 評価方法及び評価結果

(a) プリント一時停止後の再プリント時の目詰り

プリンタに所定のインクを充填して10分間連続して被記録材Cに英数字を印字した後プリントを停止し、キャップ等をしない状態で10分間放置(20 $\pm$ 5 $^{\circ}$ C、50 $\pm$ 10%RH)した後、再び英数字を印字して文字のカスレ、欠け等の不良箇所の有無により判定した。

(b) プリント長期停止後の再プリント時の目詰り回復性

プリンタに所定のインクを充填して10分間連続して被記録材Cに英数字を印字した後プリントを停止し、キャップ等をしない状態で7日間放置(60 $^{\circ}$ C、10 $\pm$ 5%RHにて放置)した後、ノズル目詰りの回復操作を行い、文字のカスレ、欠け等

特開平3-185080 (12)

のない正常な印字が可能となる迄の回復操作回数  
で判定した。

(c) 耐変色性

被記録材 A、B 及び C に 10 mm × 30 mm の  
ベタ青模様を印字した後、変色の促進法としてオ  
ゾン濃度が常に 30 ppm の範囲に保たれる遮光  
された槽内に印字物を 2 時間放置して試験前後の  
印字物の色差 ( $\Delta E^*ab$ ) を測定した (JIS Z873  
0 に準拠)。

(d) 耐光性

被記録材 A、B 及び C に 10 mm × 30 mm の  
ベタ青模様を印字した後、アトラス キセノン  
フェードメーター Ci により 100 時間光曝露試  
験を行い、試験前後の印字物の色差 ( $\Delta E^*ab$ )  
を測定した。その結果を下記第 2 表に示した。

尚、上記 (c) 及び (d) 共に、 $\Delta E^*ab$  が  
10 以下であれば色調の変化は認められず、  
 $\Delta E^*ab$  が 20 を越えると色調の変化が顕著であ  
る。

(e) 初期濃度

被記録材 A 及び B に 10 mm × 30 mm のベタ  
青模様を印字した後、マクベス RD915 で測定  
した。その結果を下記第 2 表に示した。

(以下余白)

第 2 表

	インク処方	一般式 (1) の 染料 (中 心金属)	評 価 結 果				
			a	b	c	d	e
実施例 1	1	17 (Cu)	なし	1~5	10 以下	10 以下	1.1~1.4
実施例 2	1	18 (Cu)	なし	1~5	10 以下	10 以下	1.1~1.4
実施例 3	2	20 (Cu)	なし	1~5	10 以下	10 以下	1.1~1.4
実施例 4	2	25 (Cu)	なし	1~5	10 以下	10 以下	1.1~1.4
実施例 5	3	23 (Cu)	なし	1~5	10 以下	10 以下	1.1~1.4
実施例 6	4	27 (Cu)	なし	1~5	10 以下	10 以下	1.1~1.4
実施例 7	1	17 (Cu)	なし	1~5	10 以下	10 以下	1.1~1.4
実施例 8	1	19 (Ni)	なし	1~5	10 以下	10 以下	1.1~1.4
実施例 9	2	20 (Ni)	なし	1~5	10 以下	10 以下	1.1~1.4
実施例 10	3	21 (Ni)	なし	1~5	10 以下	10 以下	1.1~1.4
実施例 11	4	24 (Ni)	なし	1~5	10 以下	10 以下	1.1~1.4
実施例 12	4	25 (Ni)	なし	1~5	10 以下	10 以下	1.1~1.4
実施例 13	1	1 (Cu)	なし	1~5	10 以下	10 以下	1.1~1.4
実施例 14	2	7 (Cu)	なし	1~5	10 以下	10 以下	1.1~1.4
実施例 15	3	8 (Cu)	なし	1~5	10 以下	10 以下	1.1~1.4

実施例 16	3	29 (Cu)	なし	1~5	10 以下	10 以下	1.1~1.4
実施例 17	4	10 (Cu)	なし	1~5	10 以下	10 以下	1.1~1.4
実施例 18	4	14 (Cu)	なし	1~5	10 以下	10 以下	1.1~1.4
実施例 19	1	7 (Ni)	なし	1~5	10 以下	10 以下	1.1~1.4
実施例 20	2	10 (Ni)	なし	1~5	10 以下	10 以下	1.1~1.4
実施例 21	2	12 (Ni)	なし	1~5	10 以下	10 以下	1.1~1.4
実施例 22	3	13 (Ni)	なし	1~5	10 以下	10 以下	1.1~1.4
実施例 23	3	15 (Ni)	なし	1~5	10 以下	10 以下	1.1~1.4
実施例 24	4	16 (Ni)	なし	1~5	10 以下	10 以下	1.1~1.4
実施例 25	1	1 (Cu)	なし	1~5	10 以下	10 以下	1.1~1.4
実施例 26	2	3 (Cu)	なし	1~5	10 以下	10 以下	1.1~1.4
実施例 27	2	30 (Cu)	なし	1~5	10 以下	10 以下	1.1~1.4
実施例 28	3	1 (Ni)	なし	1~5	10 以下	10 以下	1.1~1.4
実施例 29	4	4 (Ni)	なし	1~5	10 以下	10 以下	1.1~1.4
実施例 30	4	6 (Ni)	なし	1~5	10 以下	10 以下	1.1~1.4
実施例 31	5	17 (Cu)	なし	1~5	10 以下	10 以下	1.5~1.7
実施例 32	5	19 (Cu)	なし	1~5	10 以下	10 以下	1.5~1.7
実施例 33	6	28 (Cu)	なし	1~5	10 以下	10 以下	1.5~1.7
実施例 34	7	23 (Cu)	なし	1~5	10 以下	10 以下	1.5~1.7

実施例35	8	27 (Cu)	なし	1~5	10以下	10以下	1.5~1.7
実施例36	5	17 (Ni)	なし	1~5	10以下	10以下	1.5~1.7
実施例37	5	19 (Ni)	なし	1~5	10以下	10以下	1.5~1.7
実施例38	6	20 (Ni)	なし	1~5	10以下	10以下	1.5~1.7
実施例39	7	21 (Ni)	なし	1~5	10以下	10以下	1.5~1.7
実施例40	8	24 (Ni)	なし	1~5	10以下	10以下	1.5~1.7
実施例41	8	26 (Ni)	なし	1~5	10以下	10以下	1.5~1.7
実施例42	5	1 (Ni)	なし	1~5	10以下	10以下	1.5~1.7
実施例43	7	8 (Cu)	なし	1~5	10以下	10以下	1.5~1.7
実施例44	8	10 (Cu)	なし	1~5	10以下	10以下	1.5~1.7
実施例45	8	14 (Cu)	なし	1~5	10以下	10以下	1.5~1.7
実施例46	5	7 (Ni)	なし	1~5	10以下	10以下	1.5~1.7
実施例47	6	10 (Ni)	なし	1~5	10以下	10以下	1.5~1.7
実施例48	7	15 (Ni)	なし	1~5	10以下	10以下	1.5~1.7
実施例49	5	2 (Cu)	なし	1~5	10以下	10以下	1.5~1.7
実施例50	6	3 (Cu)	なし	1~5	10以下	10以下	1.5~1.7
実施例51	6	30 (Cu)	なし	1~5	10以下	10以下	1.5~1.7
実施例52	7	1 (Ni)	なし	1~5	10以下	10以下	1.5~1.7

実施例53	8	4 (Ni)	なし	1~5	10以下	10以下	1.5~1.7
実施例54	8	6 (Ni)	なし	1~5	10以下	10以下	1.5~1.7
比較例1	1	C.I.フルク 178-86	なし	1~5	25~35	10以下	1.6~1.8
比較例2	3	C.I.フルク 178-199	なし	1~5	25~35	10以下	1.6~1.8

(以下余白)

#### (効 果)

以上の如く本発明によれば、一般的に要求されるインクの耐目詰り性等の性能に優れるだけでなく、耐変褪色性に優れた画像を形成することが可能となった。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1-a図、第1-b図はインクジェット記録装置のヘッド部の縦断面図及び横断面図である。

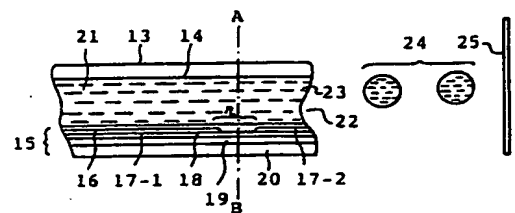
第2図は第1図に示したヘッドをマルチ化したヘッドの外観斜視図である。

第3図はインクジェット記録装置の一例を示す斜視図である。

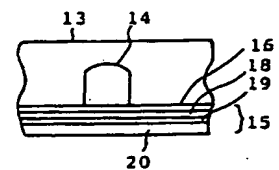
第4図はインクカートリッジの縦断面図である。

第5図はインクジェットカートリッジの斜視図である。

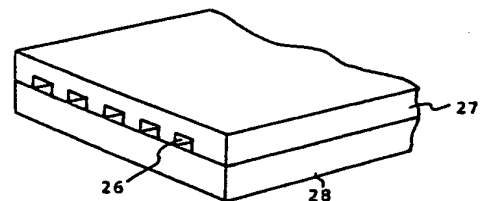
第1-a図



第1-b図



第2図

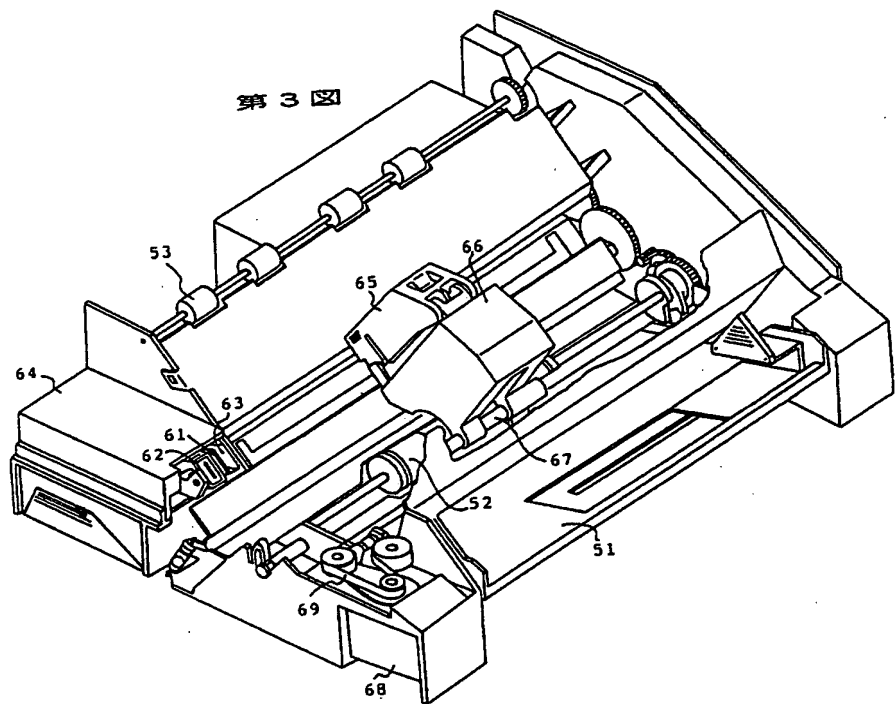


特許出願人 キヤノン株式会社

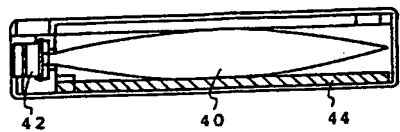
代理人 弁理士 吉田 勝 広



第 3 図



第 4 図



第 5 図

